

Jean. Dumas

1950

Thèses présentées à
la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour l'obtention du titre d'ingénieur docteur

par

Jean D U M A S

ingénieur chimiste.

Professeur à l'Institut National d'Electro-Métallurgie
et de Radio-Électricité de Paris.

*

*

*

1^{ère} Thèse. - Essai de séparation du cuivre et
de l'étain dans les cuivres étamés
et séparation de ces deux métaux
par électrolyse.

2^{ème} Thèse. - Propositions données par la Faculté.

- Soutenues le 9 Juin 1950 -

MM. PASCAL

Président

E. DARMOIS

JOB

} Examineurs



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS.

Doyen... M.A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA.....T Analyse supérieure et Algèbre supérieure
A. DENJOY.....T Théorie des Fonctions
L. LUTARD.....T Géographie physique et Géologie dynamique
E. DARMOIS.....T Enseignement de Physique
Robert LEVY.....T Physiologie comparée
Henri VILLAT....T Mécanique des fluides et applications
Ch. JACOB.....T Géologie
P. PASCAL.....T Chimie générale
Mme RAMART LUCAST Chimie organique
FOCH.....T Mécanique physique et expérimentale
PAUTHENIER.....T Electrotechnique générale
De BROGLIE.....T Théories physiques
JOB.....T Chimie générale
PRENANT.....T Anatomie et Histologie comparées
COMBES.....T Physiologie végétale
GARNIER.....T Géométrie supérieure
PERES.....T Mécanique rationnelle
HACKSPILL.....T Chimie minérale
LAUGIER.....T Physiologie générale
TOUSSAINT.....T Technique aéronautique
M. CURIE.....T Physique (P.C.B)
G. RIBAUD.....T Hautes températures
CHAZY.....T Mécanique analytique et mécanique céleste
DUPONT.....T Théories chimiques
VALIRON.....T Calcul différentiel et calcul intégral
BARRABE.....T Géologie structurale et géologie appliquée
VAVON.....T Analyse et mesures chimiques
G. DARMOIS.....T Calcul des probabilités et Physiquemathématique
Jacques BOURCARTT Géographie physique et Géologie dynamique
AUBEL.....T Chimie biologique
Mme JOLIOT CURIE T Physique générale et Radioactivité
PLANTEFOL.....T Botanique
CABANNES.....T Recherches physiques
GRASSE.....T Evolution des êtres organisés
PREVOST.....T Chimie organique
BOULIGAND.....T Application de l'analyse à la géométrie
CHAUDRON.....T Chimie appliquée
WYART.....T Minéralogie
TEISSIER.....T Zoologie
MANGENOT.....T Biologie végétale
P. AUGER.....T Physique quantique et relativité
MONNIER.....T Physiologie générale
PIVETEAU.....T Géologie
ROCARD.....T Physique
H. CARTANT Mathématiques générales
SCHAEFFER.....T Physiologie des fonctions

LAFFITTE....	T Chimie (P.C.B)
FAVARD.....	Calcul des probabilités et Physique Mathématique
COULOMB.....	T Physique du Globe
Melle COUSIN	T Biologie animale
CHRETIEN,!!!	Chimie (P.C.B)
P.DRACH.....	Zoologie
KASTLER.....	Physique
CHATELET....	T Arithmétique et théorie des nombres
EPHRUSSI....	T Génétique
WURMSER.....	T Biologie physico chimique
BAUER.....	T Chimie physique
RIVIERE.....	Géologie
GAUTHERET...	Biologie
LUCAS.....	Physique
A.THOMAS....	Evolution des êtres organisés
ARNULF	Optique appliquée
Max MORAND..	Physique
SOLEILLET...	Physique
FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides
DANJON.....	T Astronomie
FROMAGEOT...	T Chimie Biologique
LAPORTE.....	T Physique générale et Radioactivité
JANET.....	T Mathématiques générales
PETIT.....	T Biologie maritime
QUENEY.....	T Météorologie et Dynamique atmosphérique
GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.)
EICHHORN,...	Biologie végétale (P.C.B.)
de CUGNAC...	T Biologie végétale (P.C.B.)
LAVAL.....	Physique (P.C.B.)
Melle CAUCHOIS	Chimie Physique
THELLIER,...	Physique du Globe
AUDUBERT....	T Electrochimie
L'HERITIEL;	Génétique
GRIVET.....	T Radio électricité
PONCIN.....	Mécanique des fluides
THIRY.....	T Mécanique appliquée
DUBREIL.....	Mathématiques générales
QUELET.....	Chimie (P.C.B.)
CAGNIARD....	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	Chimie appliquée
CUVILLIER...	Géologie structurale et Géologie appliquée
JUNG.....	Pétrographie
TRILLAT.....	Physique (P.C.B.)
WIEMANN.....	Chimie (P.C.B.)
LICHEROWICZ.	Mathématiques
JACQUINOT...	Physique (P.C.B.)
VASSY.....	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES..	Théories physiques

SECRETAIRE.... Ch.MONIER

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

INTRODUCTION

Les ressources minières de notre sous-sol, tant dans la métropole que dans nos colonies, ne nous fournissent, à l'heure actuelle, aucun minéral stannifère ou cuprifère rentable : la France est donc entièrement tributaire de l'étranger pour le cuivre et l'étain ; aussi le problème de la récupération de ces deux métaux présente-t-il un intérêt économique certain.

Avant le dernier conflit mondial, ce problème ne se posait pas avec la même acuité, de sorte que l'on ne trouve, tant dans la littérature scientifique que dans les brevets publiés en France aucun effort pour le résoudre.

Il faut citer cependant qu'en Allemagne, la récupération de l'étain dans les vieilles boîtes de conserves est depuis longtemps mise en pratique. Le procédé consiste à faire passer un courant de chlore sec sur les boîtes préalablement dégraissées par la soude, puis lavées et séchées. Mais en réalité, l'étain n'est pas récupéré sous forme de métal, et le chlorure stannique formé est utilisé pour le mordantage des tissus ou bien comme fumigène dans l'industrie de guerre.

La bibliographie du sujet est donc très pauvre, et se borne en fait à quelques méthodes d'électro-analyse, le plus souvent inapplicables dans l'industrie car elles mettent en jeu des produits non commerciaux et trop onéreux.

Dans le présent travail, on s'est efforcé de trouver un mode de séparation du cuivre et de l'étain utilisable industriellement, en ayant recours à la formation de complexes organo-métalliques, comme l'ont fait de nombreux chercheurs antérieurs, mais on s'est surtout appliqué à précipiter, soit le cuivre, soit l'étain, l'un des métaux restant en solution.

On a donc étudié les meilleures méthodes d'attaque, et l'action de différents réactifs susceptibles de donner des complexes. Bien peu de réactifs nous ont semblé dignes d'être retenus, le cuivre et l'étain se comportant le plus souvent de manière identique du point de vue de leur précipitation, et par ailleurs la nécessité de n'introduire dans le cycle des opérations que des produits industriels a considérablement réduit notre champ d'investigation.

On a enfin réussi à obtenir cette séparation en une seule opération, les deux métaux étant récupérés sous leur forme métallique, et non sous forme de sels, ce qui constitue l'originalité et l'intérêt principal de ce travail.

Avant d'exposer le détail de mes recherches, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur JOB, qui a bien voulu m'accueillir au laboratoire de Chimie C de la Sorbonne, et à Madame DEMASSIEUX, Maître de Recherches au C.N.R.S. dont je ne saurais assez reconnaître ce que je dois à sa bienveillance et à ses conseils éclairés dans la direction de mes travaux.

CH A P I T R E I

=====

— PRODUITS ET RÉACTIFS UTILISÉS.

CUIVRE ÉTAMÉ..- Nous avons nous-mêmes préparé le cuivre étamé utilisé dans nos expériences, en plongeant des lames de cuivre pur électro bien décapées par l'acide chlorhydrique, dans de l'étain fondu (étain Banka titrant 99,9% d'étain). Le grand avantage de cette manière d'opérer est de pouvoir déterminer avec précision et rapidité les proportions respectives de cuivre et d'étain : il suffit de peser chaque lame de cuivre avant et après étamage. La perte en cuivre due au décapage est de l'ordre du milligramme, donc parfaitement négligeable par rapport au poids de la lame (8 à 10 gr.)

On évite ainsi les dosages généralement peu précis dans le cas des cuivres étamés ; en effet, dans la méthode gravimétrique classique, par attaque nitrique et pesée de l'acide métastannique, le dosage de l'étain est un peu trop fort, l'acide métastannique retenant par adsorption une certaine quantité de cuivre. Le dosage ultérieur du cuivre est donc nécessairement entaché d'une erreur par défaut.

Le dosage volumétrique de l'étain en présence de cuivre cuivreux est également très délicat.

CHLORURE STANNEUX..- Le chlorure stanneux était également préparé par nous-mêmes par attaque chlorhydrique à chaud d'une

quantité pesée d'étain pur. On a aussi utilisé du chlorure stanneux cristallisé Rhône-Poulenc titrant 98% de SnCl_2 , 2 H_2O

CHLORURE STANNIQUE. - Nous avons purifié par distillation du chlorure stannique technique, en recueillant la partie passant à 114° .

TRIETHANOLAMINE. - Nous avons pu nous procurer par les Etabl^{ts}. Khulmann une triéthanolamine presque pure, que nous avons encore purifiée en vue d'en séparer la mono et la diéthanolamine.

SEPARATION DE LA TRIETHANOLAMINE D'AVEC LA MONO ET LA DIETHANOLAMINE.

a) Méthode par l'acide chlorhydrique :

WURTZ et CHANCEL⁽¹⁾ ont indiqué un mode de séparation basé sur la différence de solubilité des chlorhydrates d'éthanolamines : le chlorhydrate de triéthanolamine est peu soluble dans l'alcool absolu, à l'inverse des chlorhydrates de mono et de diéthanolamine, facilement solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau.

Nous avons donc préparé le chlorhydrate de triéthanolamine par action de l'acide chlorhydrique concentré sur la triéthanolamine commerciale, jusqu'à réaction acide à la phtaléine du phénol. La réaction est fortement exothermique, et la cristallisation commence aussitôt, mais elle n'est complète qu'au bout de 24 heures. Après ce délai, on décante et on filtre sur Büchner. Les chlorhydrates de mono et de

diéthanolamine sont éliminés par lavage à l'eau distillée. Le produit est séché à l'étuve à 80° P.F. : 177°. Une deuxième cristallisation ne modifie pas le point de fusion, mais on a pu obtenir ainsi de beaux cristaux transparents appartenant au système rhomboédrique avec hémihédrie pyramidale.

b) Méthode par l'acide iodhydrique :

L'acide iodhydrique donne avec la triéthanolamine en présence d'alcool isopropylique, un précipité blanc cristallisé dans le système cubique, très soluble dans l'eau, d'iodhydrate de triéthanolamine P.F. : 169°. Les iodhydrates de mono et de diéthanolamine sont solubles dans l'alcool isopropylique.

RECUPERATION DE LA TRIETHANOLAMINE

A PARTIR DE SON CHLORHYDRATE OU DE SON IODHYDRATE.

Le chlorhydrate ou l'iodhydrate de triéthanolamine, produits bien cristallisés et non hygroscopiques se prêtent très bien à la pesée et à la préparation d'une solution de triéthanolamine de titre connu par addition d'hydroxyde d'argent fraîchement préparé et filtration pour éliminer l'halogénure d'argent formé.

Toutefois, l'emploi de l'iodhydrate est bien préférable à l'emploi du chlorhydrate préconisé par WURTZ, KNORR et CHANCEL, car le chlorure d'argent, à l'inverse de l'iodure, est soluble en proportion notable dans la triéthanolamine.

On a également tenté d'utiliser le bromhydrate de triéthanolamine, mais le bromure d'argent est également soluble dans

la triéthanolamine, de sorte que, finalement, la méthode à l'acide iodhydrique s'avère la meilleure. Toutefois, quelle que soit la méthode employée, il convient de n'ajouter que la quantité théorique d'hydroxyde d'argent, car celui-ci est également soluble en proportion notable dans la triéthanolamine.

CACOTHELINE. - La cacothéline $(\text{NO}^2)^2 : \text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^6$, réactif très sensible des sels stanneux (coloration rose violacée sensible à $1/10^6$ sans action sur les sels stanniques a été préparée par nous à partir de la brucine Rhône-Poulenc d'après le procédé suivant :

On chauffe à l'ébullition pendant 15 minutes environ le mélange :

Brucine	2 gr.
Acide nitrique à 40° B	5 cc.
Eau distillée	50cc.

On laisse refroidir, on recueille sur filtre plat, on lave à l'eau froide, puis à l'alcool, et on laisse sécher le produit, qui doit être conservé à l'abri de la lumière. On obtient finalement une poudre jaune cristallisée, la cacothéline, que l'on emploie en solution saturée dans l'eau distillée.

ATTAQUE DU CUIVRE ÉTAMÉ.

La plupart des auteurs, ayant étudié l'électrolyse de l'étain, ont signalé les inconvénients d'une solution oxydante ; c'est pourquoi l'attaque par l'acide nitrique n'a pas été prise en considération, et par ailleurs, comme on le verra à propos

de la précipitation du cuivre par l'acétylène, on a tout intérêt, pour des raisons d'économie et de rapidité, à éviter l'emploi de solutions cuivriques au profit de solution cuivreuses. Pour les mêmes raisons, une attaque par l'acide sulfurique est à déconseiller, le sulfate cuivreux et le sulfate stanneux étant instables.

On s'en est tenu finalement à l'attaque par l'acide chlorhydrique, qui non seulement permet d'obtenir une solution cuivreuse et stanneuse, mais présente aussi le grand avantage de dissoudre quantitativement l'étain et fort peu le cuivre, de sorte que la séparation cuivre-étain est déjà réalisée en partie dès l'attaque.

Dans le cas du cuivre pur, l'attaque est longue et difficile et ne peut être menée à bien qu'en présence d'un oxydant (acide nitrique, eau oxygénée, permanganate, etc.) Dans le cas du cuivre étamé, on se trouve en milieu fortement réducteur en raison du chlorure stanneux formé, de sorte que le cuivre est très peu attaqué.

On obtient finalement une liqueur contenant tout l'étain à l'état de chlorure stanneux, et une certaine quantité de cuivre à l'état de chlorure cuivreux. En pratique, les proportions d'étain et de cuivre dans la liqueur sont du même ordre de grandeur, ce qui peut paraître étrange d'après ce qui précède, mais il faut tenir compte que dans un cuivre étamé, la proportion d'étamage est nécessairement beaucoup plus faible que celle du cuivre.

Après lavage à la soude, puis à l'eau, le cuivre non attaqué est prêt pour la refonte.

CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMA.- Attaque à chaud par deux parties d'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,171$) pour une partie d'étain. L'attaque est arrêtée dès que tout l'étain est dissous.

APPAREILLAGE.- Industriellement, il conviendrait d'opérer dans un récipient fermé muni d'une soupape, de façon à effectuer l'attaque dans une atmosphère d'hydrogène, afin d'éviter toute oxydation de la liqueur. Si l'on opère in vitro, cette précaution est inutile : il suffit de procéder rapidement aux opérations ultérieures.

=
= =

C H A P I T R E I I

=====

ACTION DE LA TRIETHANOLAMINE SUR LES SELS DE CUIVRE ET D'ETAIN.

On s'est préoccupé, dans le présent chapitre, d'étudier la possibilité d'une séparation par la triéthanolamine, qui a la propriété de complexer le cuivre à la manière de l'ammoniaque.

BIBLIOGRAPHIE- Le seul mémoire relatant l'action de la triéthanolamine sur les sels cuivriques qui ait paru, à notre connaissance, est dû à E. POZZI-ESCOT⁽²⁾. L'auteur signale que les sels cuivriques donnent, par action de la triéthanolamine un précipité bleu, se redissolvant facilement dans un excès de réactif, en donnant une liqueur d'un bleu intense, absolument analogue à l'eau céleste, bien que la réaction soit beaucoup moins sensible. L'hydroxyde de cuivre, de même que le carbonate de cuivre, sont également solubles dans la triéthanolamine.

Les tartrates alcalins, en présence de triéthanolamine, donnent avec le sulfate de cuivre une liqueur bleue, douée des mêmes propriétés oxydantes que la liqueur de Fehling, notamment vis à vis des sucres réducteurs, mais cependant, il est une dose maxima qu'il ne faut pas dépasser ; sinon la réduction devient impossible.

On a repris les expériences ci-dessus, et tous les résultats se sont trouvés entièrement vérifiés. Le cas des sels cuivreux n'est pas mentionnée dans ce mémoire, mais ceux-ci, d'après nos expériences, ne réagissent pas sur la triéthanolamine.

La conclusion de E. POZZI-ESCOT est que, d'une façon générale, la triéthanolamine, par ses actions sur les différents sels métalliques, s'apparente beaucoup plus aux hydroxydes alcalins qu'à l'ammoniaque.

En ce qui concerne les sels d'étain, E. FISCHER se borne à signaler la formation d'un précipité d'hydroxyde sous l'action de la triéthanolamine⁽³⁾. C'est la seule référence que l'on puisse, à notre connaissance, relever sur ce sujet.

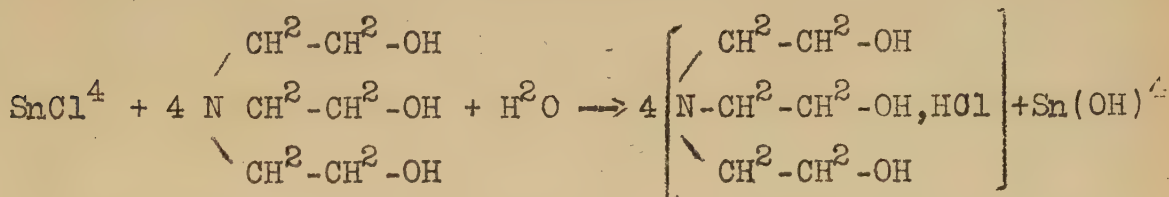
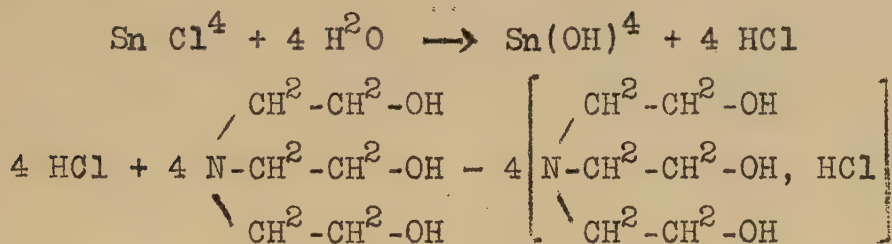
TRAVAUX PERSONNELS..- On a étudié l'action de la triéthanolamine sur le chlorure stanneux et sur le chlorure stannique en vue d'une séparation possible entre le cuivre et l'étain par ce moyen.

CAS DES SELS STANNEUX..- Les sels stanneux donnent avec la triéthanolamine un précipité blanc, colloïdal d'hydroxyde, insoluble dans un excès de triéthanolamine (différence avec les sels stanniques).

De fait, on ne peut songer à séparer le cuivre de l'étain au moyen de ce réactif, car l'hydroxyde d'étain, en raison de sa nature colloïdale, retient par adsorption des quantités notables de cuivre.

CAS DU CHLORURE STANNIQUE.-

Avec la triéthanolamine, le chlorure stannique donne un précipité blanc colloïdal d'hydroxyde stannique, lentement soluble à froid, plus rapidement à chaud dans un excès de triéthanolamine ; les choses se passent en fait comme si l'on avait les réactions :



Le chlorhydrate de triéthanolamine a pu être recueilli et, après lavage à l'alcool absolu, a pu être identifié par son point de fusion (177°) et son spectre de diffraction de rayons X (méthode Debye-Scherrer).

La dissolution de l'hydroxyde stannique, qui d'ailleurs est une solution colloïdale, comme le montre l'examen ultra-microscopique, ne semble pas s'accompagner de réaction chimique, car, par repos prolongé ou par centrifugation, on retrouve la

presque.../

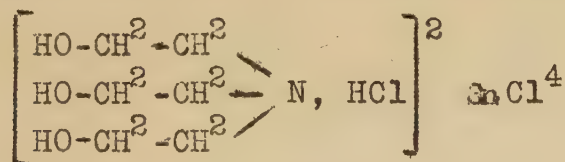
presque totalité de l'étain sous forme d'hydroxyde. La réfrigération de même que l'ébullition prolongée, facilite beaucoup le dépôt d'hydroxyde.

Une autre preuve de l'état colloïdal de l'hydroxyde stannique dans la triéthanolamine est l'électrophorèse qui se produit lorsqu'on tente d'électrolyser la solution (tension 4 volts, densité de courant : 0,25 A par dcm^2). L'hydroxyde stannique, en raison de son caractère amphotère, se dépose alors sur les deux électrodes, mais plus particulièrement sur la cathode.

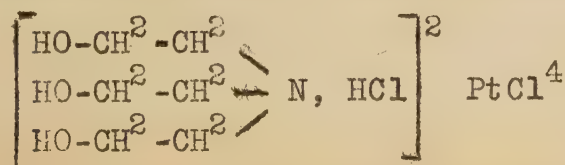
Cette observation met en évidence l'impossibilité d'électrolyser l'étain en présence de triéthanolamine.

On a tenté d'étudier l'action réciproque du chlorure stannique sur la triéthanolamine par la méthode des variations continues appliquée à des mesures de conductibilité électrolytique, mais on n'a obtenu que des résultats absolument aberrants, dûs, semble-t-il, à la nature colloïdale de la solution.

La triéthanolamine se comporte là encore comme un alcali, et l'on s'est demandé s'il ne se formerait pas un chlorostannate de triéthanolamine dont la formule serait :



par analogie avec le chloroplatinate de triéthanolamine, déjà décrit par FLORENTIN et RUIZ⁽⁴⁾ qui lui ont attribué la formule :



.../

corps qui a été obtenu par simple mélange de la triéthanolamine avec le chlorure platinique.

Mais, après élimination du chlorhydrate de triéthanolamine, il ne nous a pas été possible d'isoler un tel chlorostannate, ni par cristallisation, ni par l'emploi de solvants.

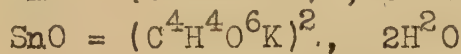
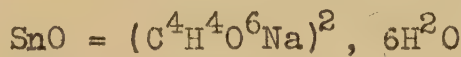
=
= =

CHAPITRE III

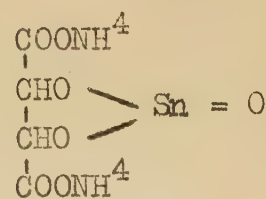
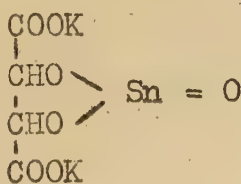
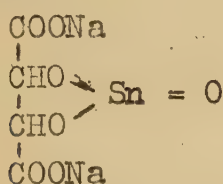
ACTION DE LA TRIETHANOLAMINE SUR LES SELS D'ETAIN EN PRESENCE DE L'ANION TARTRIQUE.

On vient de voir comment se comportent les sels d'étain et de cuivre en présence de la triéthanolamine seule ; le présent chapitre a pour objet l'étude des réactions des sels d'étain en présence de la triéthanolamine et de l'anion tartrique.

HENDERSON, ORR et WHITHEAD ont étudié l'action simultanée de l'acide tartrique et des alcalis sur les sels stanniques (5) et ont isolé des complexes auxquels ils ont attribué les formules suivantes :



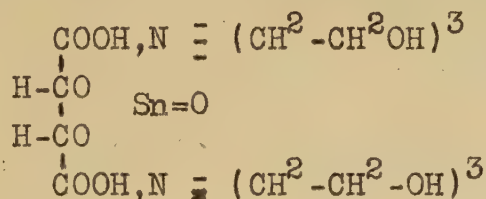
Ce travail a été repris par ROSENHEIM et ARON⁽⁶⁾. D'après ces auteurs, les complexes ci-dessus ne seraient que des mélanges, et en se basant sur des mesures de pouvoir rotatoire, ils signalent d'autres complexes pour lesquels ils proposent les formules :



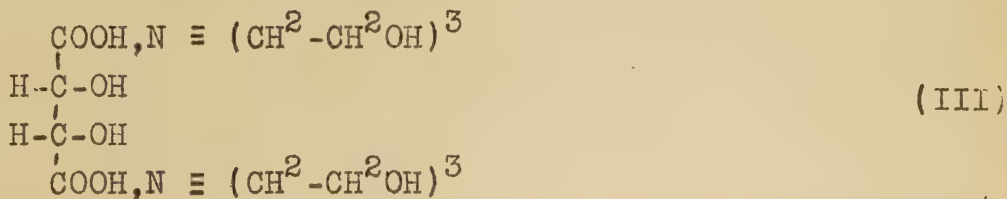
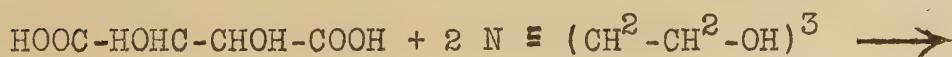
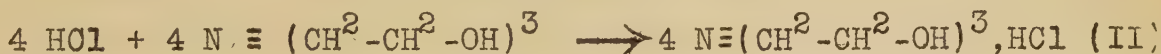
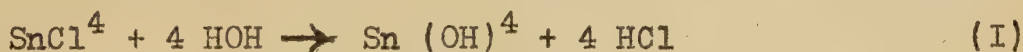
TRAVAUX PERSONNELS :

Si, au gel d'hydroxyde stannique obtenu par action de la triéthanolamine sur le chlorure stannique (comme on l'a vu dans le chapitre précédent, on ajoute de l'acide tartrique, ce gel se redissout, et la solution n'est pas colloïdale (contrairement à ce qui se passe dans la reptisation de ce gel par la triéthanolamine) car elle ne présente pas d'effet Tyndall et paraît optiquement vide à l'ultra-microscope. Cette solution, parfaitement stable, ne laisse déposer, par repos prolongé, que du chlorhydrate de triéthanolamine, identifiable par sa forme cristalline, son point de fusion (177°) et son spectre de diffraction de rayons X.

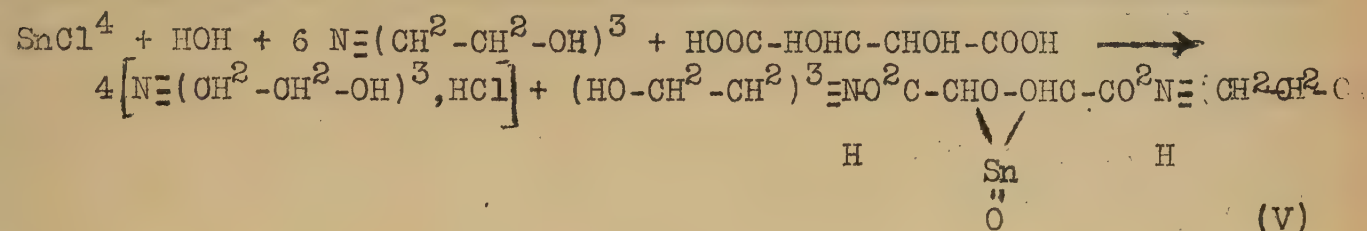
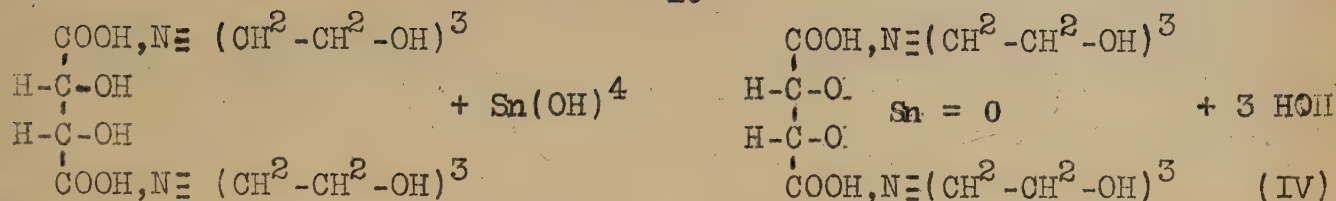
Nous avons admis, par analogie avec les stannitartrates alcalins qui, suivant ROSENHEIM et ARON, prennent naissance par action des tartrates alcalins sur l'acide métastannique, la formation du stannitartrate de triéthanolamine (7)



suivant les réactions :



.... /



Spectre de diffraction des rayons X du chlorhydrate de Triéthanolamine (Méthode Debye-Scherrer).

Le tartrate de triéthanolamine a pu être préparé directement par neutralisation de l'acide tartrique par la triéthanolamine. C'est un liquide jaune visqueux, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool isopropylique. Ce composé donne les réactions des tartrates et celles de la triéthanolamine (formation du chlorhydrate, du bromhydrate et de l'iodhydrate par action des hydracides correspondants, dégagement d'azote sous l'influence des hypobromites) ; aussi lui a-t-on attribué la constitution d'un sel d'ammonium quaternaire.

On n'a pu réussir à isoler le stannitartrate de triéthanolamine à un degré de pureté suffisant pour en faire l'étude ; toutefois, ce corps semble se présenter également sous l'aspect d'un liquide jaune, très visqueux, se résinifiant à la longue au contact de l'air.

ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE DE LA RÉACTION-

Solution d'acide tartrique à 75 gr. (0,5 mol.) par litre.

Solution de triéthanolamine à 450 gr. (3 mol.) par litre.

Solution de chlorure stannique à 260 gr. (1 mol.) par litre.

Des volumes égaux d'acide tartrique et de triéthanolamine (25 cc de chacune de ces deux solutions) étaient additionnés de quantités croissantes de chlorure stannique, et le tout était complété à 100 cc par de l'eau distillée et examiné au polarimètre dans un tube de 50 cm de long.

La courbe ci-jointe représentant les variations du pouvoir rotatoire, en fonction de quantités croissantes de chlorure stannique, accuse un palier correspondant sensiblement à une molécule de tartrate de triéthanolamine contre une molécule de chlorure stannique.

16 14 12 10 8 6 4 2

S-014

1071

Acide tartrique	Triéthanolamine	Chlorure stannique	Déviati on
25 cc	25 cc	0	3°5
25 "	25 "	2	3°5
25 "	25 "	4	4°
25 "	25 "	6	4°6
25 "	25 "	8	5°4
25 "	25 "	10	6°4
25 "	25 "	12	7°5
25 "	25 "	14	8°4
25 "	25 "	16	8°5
25 "	25 "	18	8°5

VERIFICATION PAR VOIE CHIMIQUE.

On a fait réagir du chlorure stannique, de la triéthanolamine et de l'acide tartrique suivant les proportions stoechiométriques de l'équation (V) ; pour cela, on a pris :

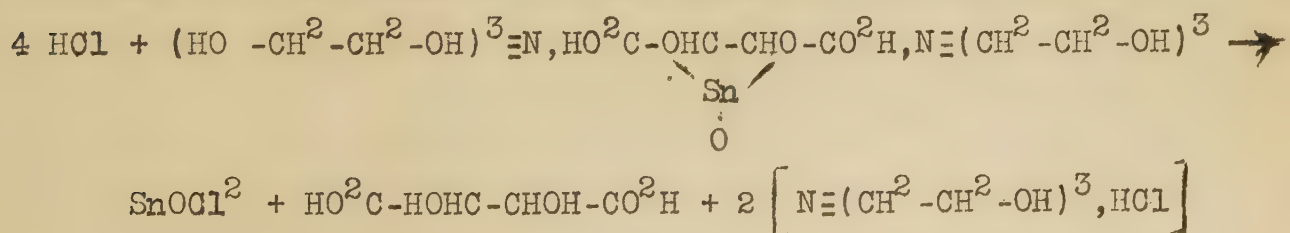
Sn Cl⁴ à 260 gr. par litre : 25 cc (0,025 mol.)

Triéthanolamine à 450 gr. par litre : 150 cc (0,15 mol.)

Acide tartrique à 75 gr. par litre : 50 cc (0,025 mol.)

et l'on a titré la triéthanolamine par l'acide chlorhydrique normal en présence d'hélianthine jusqu'à virage au rose, soit 49,7cc de cet acide (sensiblement 0,05 mol de HCl).

L'acide chlorhydrique ne peut évidemment pas réagir sur le chlorhydrate de triéthanolamine qui s'est formé dans la réaction (I) donc, seules les molécules de triéthanolamine liées à l'acide tartrique peuvent ainsi être dosées, suivant la réaction :



Il y a, dans l'expérience ci-dessus, 0,05 molécules de triéthanolamine liées à 0,025 molécules d'acide tartrique (ce qui correspond bien à deux molécules de triéthanolamine contre une molécule d'acide tartrique), les 0,10 molécules de triéthanolamine non dosées (soit les 2/3 de la triéthanolamine totale) correspondant à la triéthanolamine salifiée à l'état de chlorhydrate dans l'équation (II).

CAS DES SELS STANNEUX.

Bibliographie..- Lensen a signalé que les sels stanneux, en présence d'acide tartrique ou d'un tartrate alcalin ne précipitaient pas par les alcalis ou les carbonates alcalins. Bouquel confirme cette observation et donne la formule brute du tartrate stanneux: $C^4H^4O^6Sn$ qu'il a obtenu par action de l'acide tartrique sur une solution d'hydroxyde stanneux dans un excès d'acide acétique, et décrit ce corps comme cristallisé en tablettes rectangulaires blanches, et soluble dans l'eau froide (8). La formation d'un colloïde dans ces conditions a déjà été mentionnée par Rubenbauer (9) mais contestée par Herz (10), ce dernier auteur n'ayant pu le séparer par dialyse. Le caractère très instable de ce colloïde, joint à la lenteur des séparations dialytiques, est certainement l'origine de ces divergences.

Quoiqu'il en soit, la nature du précipité qui se forme par repos ou centrifugation de la solution est aussi l'objet de controverses : les uns le considérant comme de l'oxyde d'étain gris (11), les autres comme de l'étain métallique finement divisé.

La façon dont se comportent les sels stanneux en présence

de l'anion tartrique et des alcalis jouant un rôle très important dans la suite de ce travail, nous avons été conduits à en approfondir l'étude.

TRAVAUX PERSONNELS

On a remarqué que l'hydroxyde stanneux dissous dans un excès d'acide tartrique à l'ébullition laisse rapidement déposer un précipité blanc cristallin, qui, après lavage à l'alcool et séchage à l'étuve à 110° est à peu près insoluble dans l'eau (q.q. mgr. par litre d'eau bouillante), et l'on s'est demandé, en raison de cette divergence, si le sel obtenu était bien le tartrate stanneux déjà décrit par Bouquel.

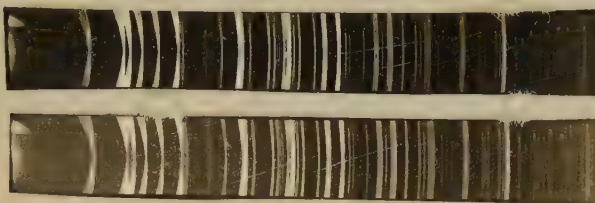
On a donc procédé à l'analyse de ce corps par micro-combustion suivant la technique de Pregl.

Poids moléculaire (calculé) : 266

	<u>Valeurs expérimentales</u>			<u>Valeurs calculées</u>
	Essai I	Essai II	Moyenne	
C %	17,81	17,89	17,85	18,04
H %	1,60	1,51	1,55	1,50
Sn %	44,49	44,49	44,49	44,36
O %	36,10	36,01	36,11	36,10

On a de plus comparé les spectres de diffraction de rayons X (méthode Debye-Scherrer) sur deux échantillons de tartrate stanneux, l'un préparé suivant la méthode de Bouquel, c'est-à-dire en présence d'acide acétique, l'autre par action directe de l'acide tartrique sur l'hydroxyde stanneux.

La concordance des analyses avec la théorie, jointe à celle des spectres, montre bien l'identité de ces corps.



PROPRIETES CHIMIQUES DU TARTRATE STANNEUX.

ACTION DES ACIDES.- Les acides organiques sont sans action ; on a vu notamment que l'on pouvait préparer le tartrate stanneux en présence d'un grand excès d'acide acétique, qui pourtant est un acide relativement fort par rapport aux autres acides organiques.

Les acides minéraux décomposent le tartrate stanneux en libérant l'acide tartrique et en donnant un sel stanneux minéral. On peut ainsi doser l'étain par l'iode après décomposition du tartrate stanneux par l'acide chlorhydrique.

ACTION DES ALCALIS.- L'action des alcalis sur le tartrate stanneux est complexe :

L'ammoniaque est sans action, même à chaud.

La soude et la potasse dissolvent à chaud le tartrate stanneux, dans la proportion de six molécules d'alcali contre une molécule de tartrate stanneux. La triéthanolamine se comporte comme un alcali.

La cacothéline réagit sur les solutions de tartrate stanneux dans les alcalis ou dans la triéthanolamine, exactement de la même façon que sur la dissolution d'hydroxyde stanneux dans les

off the
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

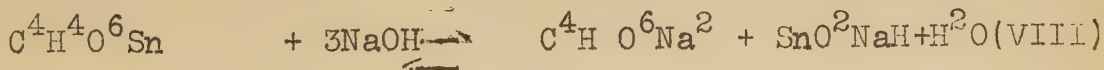
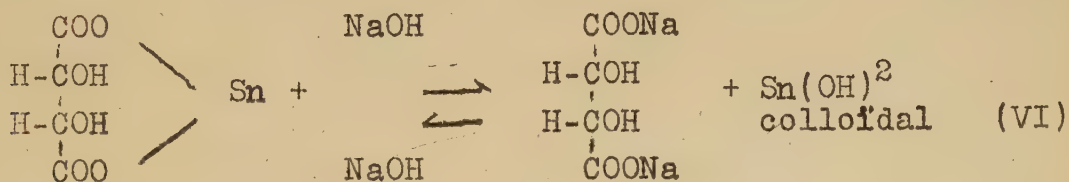
... ..
... ..

... ..
... ..

alcalis ; on observe, dans les deux cas, une coloration bleue intense, disparaissant par chauffage (au lieu de la coloration mauve obtenue avec les sels stanneux). L'examen ultra-microscopique de la solution montre nettement l'existence d'un colloïde, mais ce colloïde disparaît rapidement, surtout à chaud, sans qu'il y ait floculation. On a observé que la disparition de l'état colloïdal coïncide avec celle de la coloration bleue.

La décoloration de la liqueur ne peut être mise sur le compte d'une simple oxydation de l'ion stanneux, car si l'on ajoute à la liqueur fortement alcaline un fragment de zinc, la liqueur demeure incolore, malgré la formation d'hydrogène naissant. Il y a donc lieu de penser que l'étain est complet à l'état d'anion.

Les choses semblent donc se passer comme si l'on avait les réactions :



Il a été vérifié que l'hydroxyde stanneux réagit de même sur le tartrate de sodium en donnant du tartrate stanneux, ce qui

prouve bien la réversibilité de la réaction (VI). De fait, la réaction (VI) ne peut se faire dans le sens de gauche à droite qu'en présence d'un excès de soude bien supérieur à la quantité théorique : on a vu plus haut qu'il faut employer six molécules de soude (au lieu de trois pour dissoudre une molécule de tartrate stanneux).

L'hydroxyde stanneux préparé par action de l'ammoniaque sur un sel stanneux n'est jamais colloïdal ; c'est ce qui expliquerait pourquoi l'addition d'acide tartrique ou de tartrate alcalin à une solution stanneuse n'empêche pas la précipitation de l'hydroxyde stanneux par l'ammoniaque. Cependant, si, après addition de soude au mélange stanno-tartrique, on fait agir de l'ammoniaque, aucun précipité ne se produit, l'étain se trouvant à l'état d'ion complexe SnO^2H non précipitable par l'ammoniaque (12). A noter que l'hydrogène sulfuré ne précipite que très difficilement l'étain de l'ion SnO^2H en milieu acétique, on obtient cependant à la longue un précipité de sulfure stannique, ce qui correspond bien pour l'étain à la valence 4.

ACTION DES CARBONATES ALCALINS..- Les solutions de carbonates alcalins sont sans action sur le tartrate stanneux cristallisé ; l'expérience a été réalisée dans un calcimètre renfermant un poids déterminé de tartrate stanneux, et un grand excès de carbonate de sodium en solution concentrée séparé par une ampoule à robinet. La tare du calcimètre n'ayant pas varié avant et après la réaction, il est évident qu'aucun dégagement gazeux ne s'est produit.

Cependant, le mélange chlorure stanneux-carbonate alcalin

donne un précipité soluble dans l'acide tartrique ou les tartrates alcalins, mais cette anomalie apparente s'explique très bien par le fait que le carbonate d'étain n'existant pas, il se forme de l'hydroxyde stanneux, et la réaction se passe exactement comme en présence d'un alcali.

ACTION RÉDUCTRICE DU TARTRATE STANNEUX.

Le tartrate stanneux est extrêmement réducteur ; il s'oxyde en donnant de l'oxalate d'étain et de l'acide oxalique.

En présence de nitrate d'argent, le tartrate stanneux ne donne pas de miroir d'argent, comme l'acide tartrique ou les tartrates alcalins, mais on obtient facilement, même à froid, ou tout au plus par un léger tiédissement, une solution d'argent colloïdal, laissant rapidement déposer de l'argent précipité de couleur bronzée et très brillant.

= = =

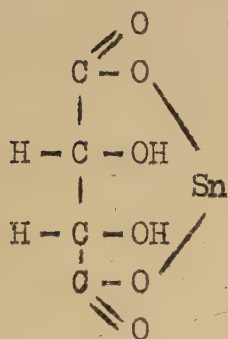
CHAPITRE IV

=====

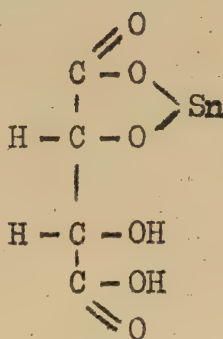
ETUDE DE LA CONSTITUTION DU TARTRATE STANNEUX.

On peut se demander de quelle façon l'étain est lié au reste tartrique.

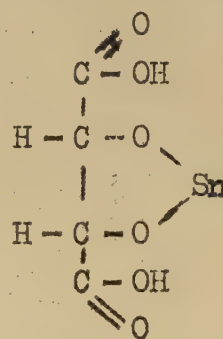
Au premier abord, trois constitutions semblent possibles:



(I)



(II)



(III)

On voit que ces trois constitutions diffèrent entre elles par le nombre des groupements hydroxylés et carboxylés libres. L'insolubilité du tartrate stanneux dans les solvants en général rend difficile le dosage direct des fonctions alcooliques et acides ; cependant, on a tenté de doser les groupements carboxylés dans des solutions de triéthanolamine et de glycérine.

On a pu titrer par la soude N/10 une solution de tartrate stanneux dans la glycérine en présence de rouge de méthyle, bien que le virage ne soit pas très net.

On ne trouve alors qu'une seule fonction acide libre, alors que le titrage de l'acide tartrique, effectué dans les mêmes

conditions rend compte des deux fonctions acides : il faut donc bien attribuer à l'introduction de l'étain dans la molécule la cause de cette anomalie.

On a tenté de vérifier ce résultat en dissolvant une quantité connue de tartrate stanneux dans un excès de triéthanolamine, et en dosant l'excès de cette base par de l'acide acétique titré (on a vu que l'acide acétique est pratiquement sans action sur le tartrate stanneux) mais cet essai n'a donné aucun résultat, car on dose alors la presque totalité de la triéthanolamine mise en oeuvre.

L'existence d'une combinaison entre le tartrate stanneux et la triéthanolamine est cependant une certitude, car on a observé, d'une part, la solubilité de la triéthanolamine dans le chloroforme, alors que le mélange stanneux-triéthanolamine-chloroforme se sépare en deux couches : la couche supérieure, très peu soluble dans le chloroforme, retenant la majeure partie de l'étain, et une quantité notable de triéthanolamine, la couche inférieure n'étant constituée que par une solution chloroformée de triéthanolamine renfermant des traces d'étain.

En répétant plusieurs fois l'épuisement par le chloroforme, on obtient finalement un liquide visqueux, jaunâtre, insoluble dans le chloroforme, et retenant la presque totalité de l'étain mis en oeuvre. Ce liquide, débarrassé du chloroforme en excès par un léger chauffage au bain-marie, ne cristallise pas.

Afin de déterminer la composition probable du complexe stanno-tartrique, on a tenté d'étudier les variations du pouvoir rotatoire de différents mélanges renfermant une même quantité

de tartrate de sodium et des quantités croissantes de chlorure stanneux. Cet essai n'a pas donné de résultat satisfaisant : l'observation polarimétrique est possible tant que la proportion de chlorure stanneux ajouté reste faible, mais il arrive un moment où il se forme un précipité se redissolvant par agitation et chauffage, et le mélange après refroidissement à la température ambiante, laisse déposer un abondant précipité : l'examen polarimétrique n'est plus possible. Si l'on verse la solution chaude dans le tube, le refroidissement et le dépôt du précipité sont trop rapides pour permettre les mesures.

On a pu arriver cependant à des résultats satisfaisants en utilisant, à la place de tartrate de sodium, un mélange d'acide tartrique titré, et un grand excès de ^{carbonate de} sodium; de cette façon, il ne se forme pas de précipité par addition de chlorure stanneux.

On a été ainsi conduit à l'emploi d'un tube polarimétrique entièrement en verre, muni de deux tubulures pour en assurer le remplissage et la vidange.

Solution de carbonate de sodium : 300 gr. par litre.

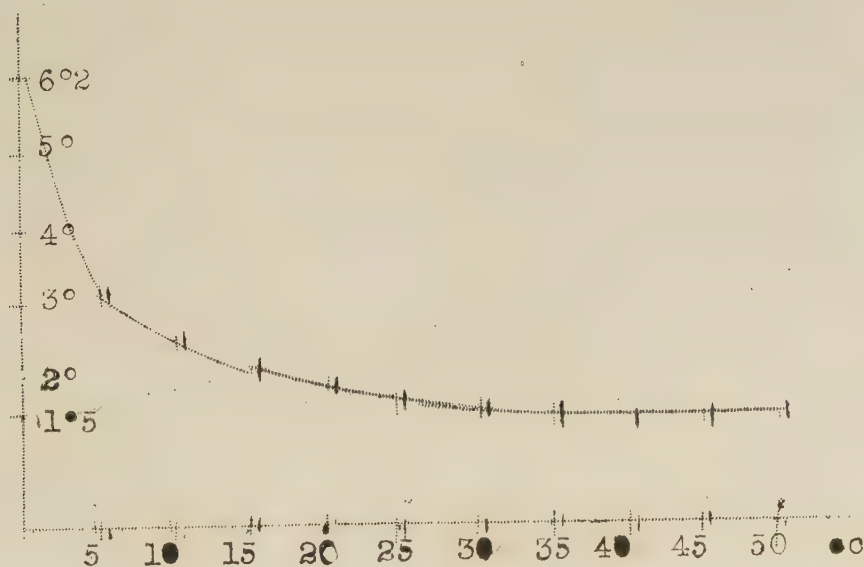
Solution d'acide tartrique : 150 gr. par litre (1 mol. par litre)

Solution de chlorure stanneux : 91,154 gr. par litre.

Mélange complété à 125 cc. par addition d'eau distillée.

Expériences faites avec tube polarimétrique de 50 cm, à la température de 20°.

Acide tartrique	CO_3Na^2	SnCl^2	Dévi- ation polarimé- trique.
25 cc	10 cc	0 cc	6°2
25	10	5	3°5
25	10	12	2°5
25	10	15	2°2
25	10	20	2°0
25	10	25	1°7
25	10	30	1°5
25	10	35	1°4
25	10	40	1°5
25	10	45	1°5
25	10	50	1°5



On voit d'après la courbe et le tableau ci-dessus que la déviation polarimétrique décroît rapidement avec l'addition de chlorure stanneux, mais à partir d'une certaine proportion de ce réactif, la déviation reste constante. Le point de départ du palier correspond à la transformation complète de

l'acide tartrique en tartrate complexe stanno-sodique.

Les proportions stoechiométriques des corps réagissants, calculées en molécules, sont :

Acide tartrique : $\frac{25 \times 1}{1000}$ molécules

Chlorure stanneux : $\frac{30 \times 91,154 \times 1}{1000 \times 119}$ molécules

On a donc le rapport :

$$\frac{\text{Acide tartrique}}{\text{Chlorure stanneux}} = \frac{25 \times 1}{1000} \times \frac{1000 \cdot 119}{30 \times 91,154} = 1,08 \neq 1$$

119 étant le poids moléculaire de l'étain.

On en conclut que l'acide tartrique et le chlorure stanneux se combinent molécule à molécule.

= = =

CHAPITRE V.

=====

ESSAI DE SÉPARATION DU CUIVRE ET DE L'ÉTAIN AU MOYEN DE L'ACÉTYLÈNE.

L'acétylène étant l'un des rares réactifs précipitant les sels de cuivre sans agir sur les sels d'étain, on a songé à baser sur ce fait un procédé de séparation.

BIBLIOGRAPHIE- Le premier mémoire relatif aux acétylures est dû à Berthelot (13). L'auteur décrit la réaction de l'acétylène sur le chlorure cuivreux en milieu ammoniacal, l'ammoniaque agissant, semble-t-il, comme catalyseur, mais il est recommandé d'en éviter l'excès, l'acétylure cuivreux étant légèrement soluble dans ce réactif. L'acétylure cuivreux ainsi formé répond à la formule : $\text{CH}\equiv\text{C.Cu}$. Cet acétylure cuivreux, à son tour, réagit sur le chlorure cuivreux pour donner la combinaison moléculaire $\text{CH}\equiv\text{C.Cu,Cu}^2\text{Cl}^2$. (14)

Les sels cuivriques donnent également naissance à des acétylures, bien que la réaction soit beaucoup plus lente et moins complète. On peut opérer soit en milieu ammoniacal, soit en présence d'acétate de sodium (15). On obtient des composés dont la couleur varie du brun rouge au noir et de composition très variable, parmi lesquelles on a proposé C^2Cu^2 , (16) $(\text{C}^{17}\text{Cu}^8\text{H}^4\text{O}^3)^n$ et $12\text{C}^2\text{Cu,H}^2\text{O}$, se décomposant sous l'action de l'acide chlorhydrique chaud, en donnant du

2000-2001

chlorure cuivrique et un composé de formule brute : $(C^{12}H^4O^3)_n$ (17). En réalité, le grand pouvoir adsorbant des acétylures, qui se présentent sous la forme colloïdale, rend très hasardeux l'isolement d'un composé chimiquement défini, et beaucoup des nombreuses formules proposées ne correspondent en fait qu'à des mélanges.

Dans le cas du chlorure cuivrique, Kotaro-Schimo (18) a constaté la réduction de ce corps en milieu ammoniacal par l'acétylène, réagissant lentement sous la forme acétylidène : $=C\equiv CH^2$ de sorte que l'on obtient finalement de l'acétylure cuivreux.

TRAVAUX PERSONNELS- On s'est d'abord assuré de l'indifférence de l'acétylène vis à vis des sels stanneux et stanniques.

On ne pouvait évidemment songer à précipiter l'acétylure cuivreux en milieu chlorhydrique, dans lequel il est très soluble. En milieu ammoniacal: l'étain précipite à l'état d'hydroxyde.

On a songé à complexer au préalable l'étain par un tartrate alcalin, mais alors, le tartrate stanneux peu soluble, précipite ; on peut le redissoudre dans un grand excès de soude, ce qui empêche la précipitation de l'hydroxyde stanneux par l'ammoniaque. La précipitation de l'acétylure cuivreux est alors possible, mais l'excès de soude qu'on y a ajouté la rend très incomplète.

Il fallait donc trouver un corps autre que l'ammoniaque au sein duquel la précipitation de l'acétylure cuivreux soit possible et complète. La triéthanolamine remplit parfaitement ces

conditions.

En présence d'ammoniaque ou de triéthanolamine, le chlorure cuivrique ne réagit que très lentement, et, même en augmentant la température, la précipitation de l'acétylure est très incomplète. Il en est de même pour la précipitation de l'acétylure cuivrique en présence d'acétate de sodium. L'emploi de solutions cuivriques est donc à éviter.

= MODE OPÉRATOIRE =

La liqueur d'attaque, contenant tout l'étain à l'état de chlorure stanneux, une petite quantité de cuivre à l'état de chlorure cuivreux et un grand excès d'acide chlorhydrique, est neutralisée par un alcali ou un carbonate alcalin : l'hydroxyde d'étain précipite, on redissout ce précipité par de l'acide tartrique à l'ébullition, et l'on rend de nouveau la liqueur alcaline par addition de triéthanolamine.

On fait alors barboter un courant d'acétylène dans la solution chaude ; l'acétylure cuivreux floccule lentement, sous forme d'un précipité rouge brun abondant, qui est filtré et lavé par décantation.

= TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ =

Le précipité est attaqué, encore humide, par de l'acide sulfurique concentré chaud (on sait que l'acétylure cuivreux sec détonne facilement). Il se forme du sulfate de cuivre, et l'acétylène régénéré à l'état pur peut être récupéré et rentrer dans le cycle des opérations. Le cuivre peut être récupéré, soit simplement à l'état de sulfate de cuivre, qui représente

une certaine valeur marchande, soit sous forme de métal par électrolyse.

TRAITEMENT DU FILTRAT

Le filtrat absolument exempt de cuivre, renferme alors tout l'étain, du chlorure et du tartrate alcalin et de la tri-éthanolamine. On peut alors électrolyser la solution à condition d'opérer en milieu chlorhydrique (en milieu alcalin, on obtient sur les deux électrodes un dépôt blanc d'oxyde d'étain, dû probablement à une électrophorèse).

APPAREILLAGE - Voir figure

Anode anulaire en graphite	Diamètre interne : 67 mm.
	Hauteur : 145 mm.

Diaphragme en papier d'amiante (cartouche d'extracteur Soxhlet)

Cathode d'étain pur BANKA (parallépipède rectangle de 130 cm² de surface).

Intensité du courant : 3,5 ampères au moins.

Densité du courant : 2,6 ampères par dm².

Force électromotrice : 2 V.

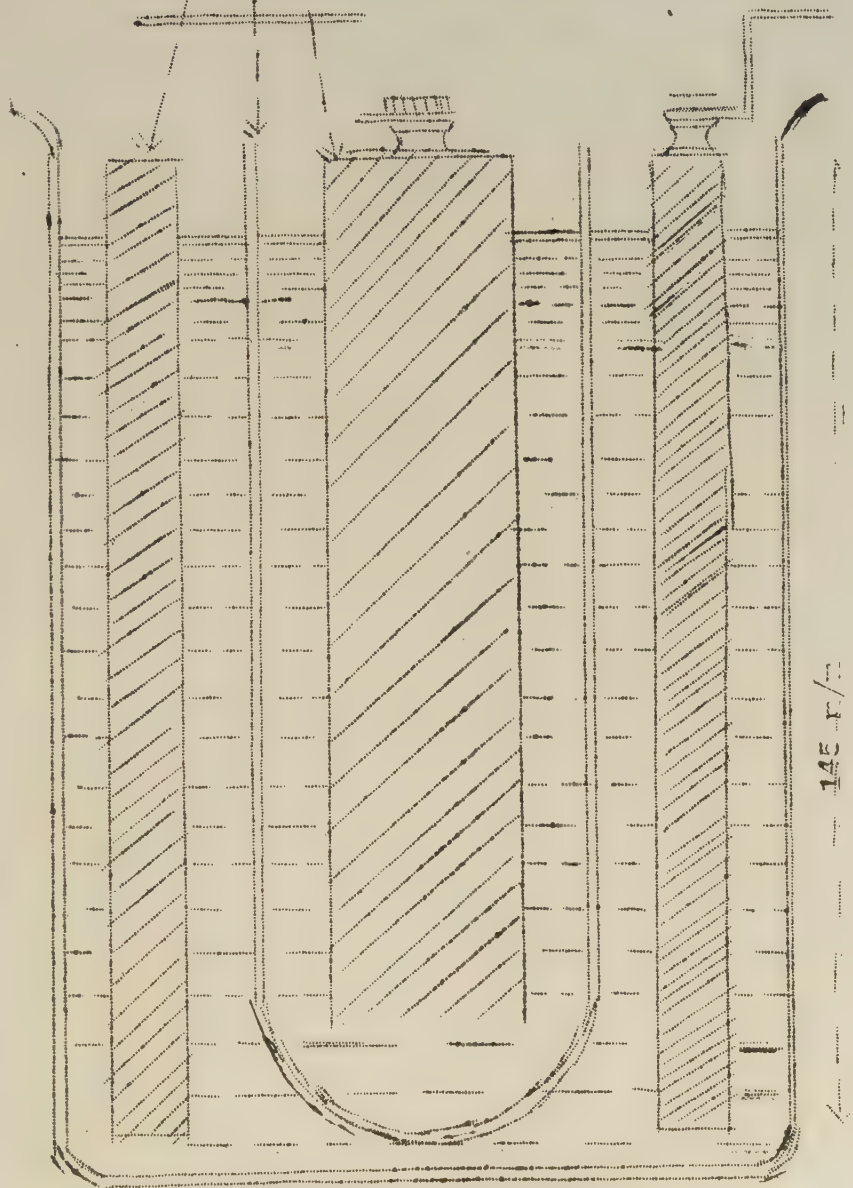
Le diaphragme n'a d'autre but que de pouvoir recueillir aisément les particules d'étain se détachant fréquemment de la cathode au cours de l'électrolyse.

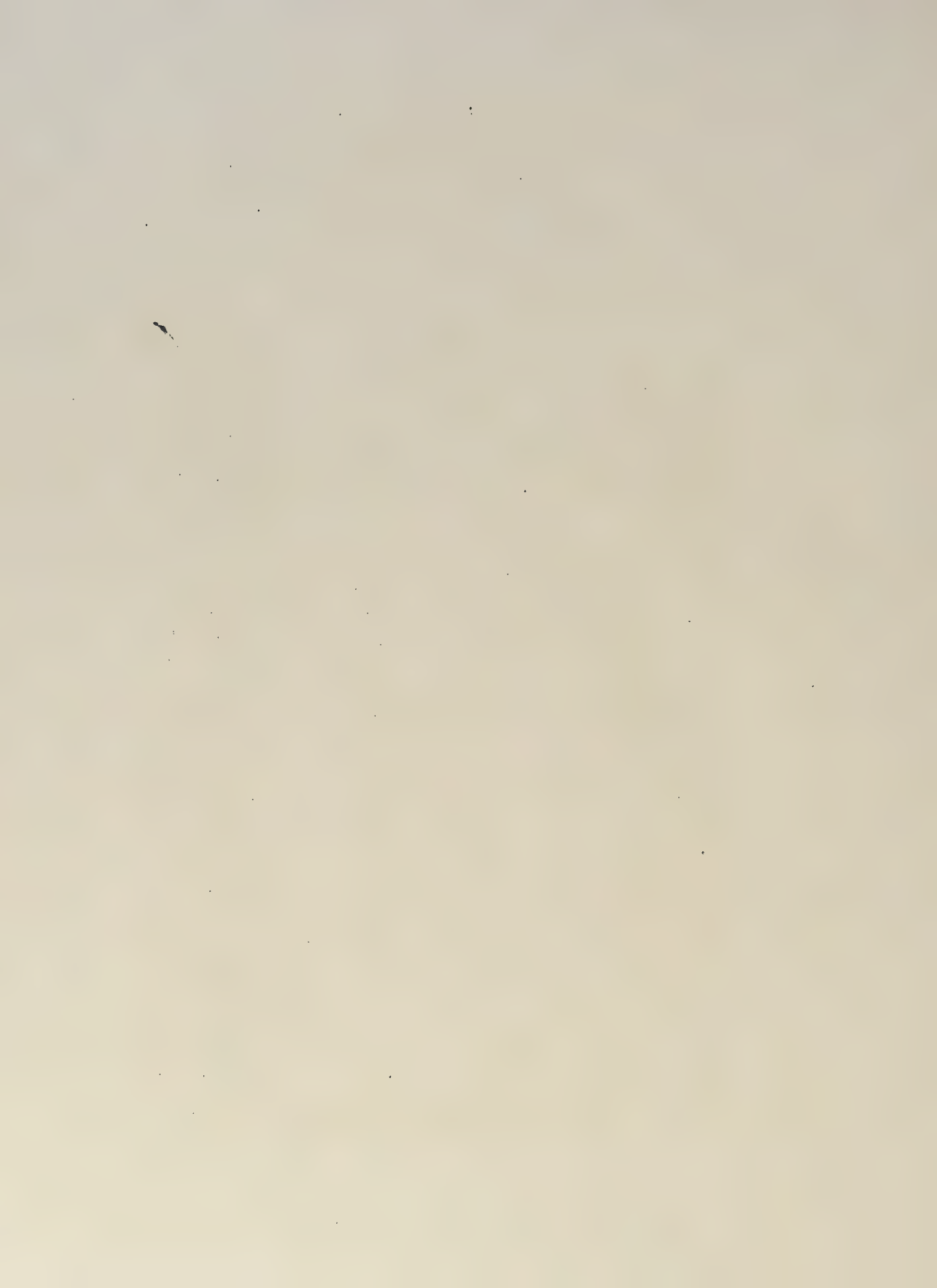
Il est préférable d'opérer avec une densité de courant plutôt un peu élevée (au moins 2,6 ampères par dm² de cathode) car outre la plus grande rapidité de l'opération, on obtient un dépôt cathodique d'étain spongieux, peu adhérent et facile à séparer par râclage, ce qui est bien préférable au dépôt d'étain poudreux, un peu trop adhérent, obtenu avec les faibles densités de courant.

Cathode d'étain pur

Anode circulaire de graphite.

Diaphragme en papier d'asbeste.





SCHEMA DE LA SEPARATION DU CUIVRE ET DE L'ETAIN
PAR ATTAQUE CHLORHYDRIQUE ET PRECIPITATION
de l'ACÉTYLURE CUIVREUX.

CUIVRE ETAIN

Attaque par l'acide chlorhydrique chaud

Solution acide de SnCl^2 et Cu^2Cl^2

Neutralisation par un alcali
et précipitation des oxydes.

Cuivre non attaqué

Lavage avec une solution
alcaline, puis à l'eau

Refonte

Dissolution des oxydes dans l'acide
tartrique bouillant
et addition de triéthanolamine

Précipitation du cuivre à l'état
d'acétylure cuivreux.

Filtration et lavage à l'eau de l'acétylure cuivreux

Précipité d'acétylure

Attaque par H^2SO^4 concentré

Sulfate cuivrique

Electrolyse

Dépôt cathodique
de cuivre pur.

Dégagement
d'acétylène
pur récupé-
rable et
rentrant ds
le cycle de
la fabrica-
tion.

Solution

Electrolyse en milieu
chlorhydrique

Dépôt cathodique
d'étain spongieux

Râclage de la cathode
Fusion avec stéarine
ou colophane

Lingot d'étain pur

FUSION DU DÉPÔT CATHODIQUE D'ÉTAIN.

Le dépôt cathodique d'étain est, soit pulvérulent et assez adhérent, soit spongieux et peu adhérent, suivant que la densité de courant, lors de l'électrolyse, a été plus ou moins élevée.

On conçoit qu'un dépôt spongieux soit préférable à un dépôt pulvérulent, la séparation de la cathode par râclage en étant plus aisée.

La fusion, sans précaution spéciale du dépôt cathodique, conduit non à de l'étain métallique, mais à de l'acide métastannique.

Mais on peut, dans une certaine mesure, diminuer l'oxydation de l'étain de trois manières :

1/ En fondant l'étain aussitôt après la séparation de la cathode ;

2/ Par un martelage ou une compression énergique de l'étain avant la fusion ;

3/ En opérant la fusion sous une couche de charbon de bois ou de graphite.

Mais pour obtenir un bon rendement en étain pur, le mieux est de mélanger l'étain spongieux avec un fondant organique, tel que colophane, stéarine, graisse de mouton, etc.

Il est prudent toutefois de ne pas dépasser notablement la température de fusion de l'étain (223°) et de couler en lingots aussitôt après la fusion.

PERTE EN ÉTAİN...

PERTE EN ÉTAIN SOUS FORME D'ACIDE MÉTASTANNIQUE
LORS DE LA FUSION DU DÉPÔT CATHODIQUE EN PRÉSENCE DE COLOPHANE.

Afin de déterminer la proportion d'étain oxydé en acide métastannique lors de la fusion du dépôt cathodique, en présence de colophane, on a tout d'abord dosé, par incinération, les matières minérales fixes dans la colophane utilisée.

L'étain provenant du dépôt cathodique ne se prêtant pas à la pesée en raison de son état spongieux, on a taré d'abord la colophane dans un creuset, puis, après calcination, le mélange: étain métallique, acide métastannique et cendres (dues à la colophane).

DOSAGE DES CENDRES DANS LA COLOPHANE.

Pesée de la colophane: $20 \text{ g} - 6,8825 + \text{creuset}$
 $20 \text{ g} - \underline{6,3005} + \text{creuset} + \text{colophane}$
 $0,5820 = \text{colophane}$

Pesée des cendres : $20 \text{ g} - 6,8850 + \text{creuset} + \text{cendres}$
 $20 \text{ g} - \underline{6,8825} + \text{creuset}$
 $0,0025 = \text{cendres}$

Cendres : $\frac{0,0025 \times 100}{0,5820} = 0,43\%$

DOSAGE DE L'ÉTAIN ET DE L'ACIDE MÉTASTANNIQUE.

Pesée de la colophane: $20 \text{ g} - 6,8850 + \text{creuset}$
 $20 \text{ g} - \underline{6,0970} + \text{creuset} + \text{colophane}$
 $0,7880 \text{ colophane}$

Calcul des cendres inhérentes à la colophane :

$$\text{Cendres} = \frac{0,43 \times 0,7880}{100} = 0,0026 \quad (\text{Pl})$$

Pesée du mélange : étain, acide métastannique, cendres :

$$20 \approx 6,8855 + \text{creuset}$$

$$20 \approx \underline{5,0625} + \text{creuset} + \text{Sn} + \text{SnO}^2 + \text{cendres}$$

$$1,8230 = \text{Sn} + \text{SnO}^2 + \text{cendres} (P^2)$$

Par soustraction du poids de cendres calculé plus haut, il vient : $\text{Sn} + \text{SnO}^2 = P^2 - P^1 = 1,8230 - 0,0026 = 1,8204 (P^3)$

L'étain métallique, resté au fond du creuset sous forme de culot a été lavé, brossé sous un courant d'eau, pour le séparer de l'acide métastannique, puis séché et pesé :

Pesée du culot d'étain :

$$5 \approx 5,0000$$

$$5 \approx \underline{3,2170} + \text{culot d'étain}$$
$$1,7830 \quad \text{culot d'étain} (P^4)$$

La soustraction $P^3 - P^4$ donne la quantité d'acide métastannique:

$$\text{SnO}^2 = P^3 - P^4 = 1,8204 - 1,7830 = 0,0374$$

ce qui correspond à une perte d'étain de :

$$0,0374 \times \text{Sn}/\text{SnO}^2 = 0,0374 \times 0,6483 = 0,0242 (P^5)$$

Etain total mis en oeuvre: $P^4 + P^5 = 1,7830 + 0,0242 = 1,8072$

Perte en étain sous forme d'acide métastannique pour 100 gr.

d'étain mis en oeuvre :

$$\frac{P^5}{P^4 + P^5} = \frac{0,0242 \times 100}{1,8072} = 1,34 \%$$

= = =

CHAPITRE VI

=====

ATTAQUE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE ÉTAMÉ

PAR LES SELS AMMONIACAUX.

TRAVAUX PERSONNELS..- On a observé que l'électrolyse des sels ammoniacaux entre anode de cuivre étamé et cathode de cuivre conduit en principe à l'attaque du cuivre et de l'étain et au dépôt cathodique du cuivre, l'étain passant à l'état d'hydroxyde stanneux qui floccule rapidement et se dépose au fond du bac.

On s'est demandé si cette observation pouvait servir de base à une séparation de ces deux métaux ; aussi a-t-on étudié l'attaque électrolytique du cuivre étamé en présence de divers sels ammoniacaux.

ATTAQUE PAR LE CHLORURE D'AMMONIUM..-

Anode : cuivre étamé.

Cathode : cuivre pur

Electrolyte : solution de chlorure d'ammonium à 20%.

Densité de courant : 5 A par dm^2 .

Différence de potentiel : 2 volts.

La cathode est entourée d'un diaphragme (cartouche d'extracteur Soxhlet) dont le but est d'empêcher les particules de cuivre pouvant se détacher de venir souiller l'hydroxyde stanneux. Lorsqu'on fait passer le courant, l'électrolyte

se trouble rapidement et prend une teinte bleu clair, tandis que commence sur la cathode un dépôt noir de cuivre. On observe à l'anode un dégagement d'acide hypochloreux, alors que l'ammoniaque se concentre dans le compartiment cathodique, et s'évapore en partie. L'électrolyte devient donc de plus en plus acide, il faut donc veiller à maintenir ammoniacal l'électrolyte cathodique en rajoutant de l'ammoniaque si c'est nécessaire ; sinon l'hydroxyde stannique se redissoudrait et l'étain se déposerait en même temps que le cuivre.

Sous l'action combinée de l'effet Joule et du dégagement gazeux, l'hydroxyde stannique se dépose au fond du bac, mais cet hydroxyde retient par adsorption une certaine quantité de cuivre qu'il faut éliminer.

Lorsque la couche d'étamage a disparu, on remplace l'anode de cuivre par une anode de platine. L'anode de cuivre est le plus souvent recouverte d'une croûte d'hydroxyde stannique qui est redissoute par immersion dans l'acide chlorhydrique concentré, et la solution est mise de côté pour la récupération de l'étain (liqueur L¹). Si l'on opère rapidement et à froid, la proportion de cuivre dissout est absolument négligeable (1 mgr. environ pour 10 gr. de cuivre et 2 gr. d'étain total).

ELIMINATION DU CUIVRE..- En continuant l'électrolyse, la solution devient à la longue parfaitement incolore. Lorsque tout le cuivre est déposé, ce que l'on reconnaît à l'absence de coloration bleue en présence d'un excès d'ammoniaque, on arrête l'opération. Le dépôt de cuivre est de couleur noire ou marron suivant qu'il est plus ou moins souillé d'oxyde de cuivre, mais

ne renferme pas d'étain

RÉCUPÉRATION DE L'ÉTAİN..- L'étain est resté au fond du bac sous forme d'hydroxyde stannique. La liqueur surnageante est siphonnée et peut resservir pour une attaque ultérieure en rajoutant un peu de chlorure d'ammonium pour compenser les pertes sous forme de gaz ammoniac et d'acide hypochloreux dégagé.

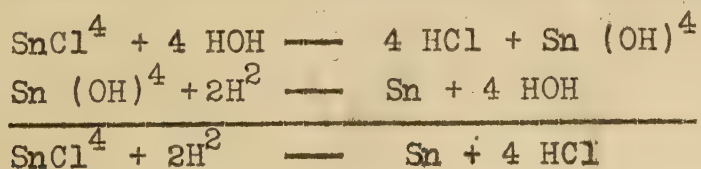
L'hydroxyde stannique peut évidemment être réduit au rouge par le charbon suivant les procédés métallurgiques usuels, mais il est plus intéressant de récupérer l'étain par électrolyse, ce que l'on peut faire de la façon suivante :

Le précipité d'hydroxyde est redissous dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique concentré, et l'on ajoute la liqueur L¹ (attaque chlorhydrique de la couche d'hydroxyde adhérent à l'anode de cuivre).

On électrolyse le chlorure stannique obtenu entre anode de platine et cathode d'étain pur.

Densité de courant : 5 A par dcm². Différence de potentiel : 2 v.

L'étain se dépose lentement sous forme d'une masse spongieuse grise peu adhérente à la cathode. En réalité, la solution de chlorure stannique n'est pas directement électrolysable, et le dépôt d'étain est dû à une réaction secondaire (20) :



L'hydrogène naissant dégagé à la cathode par électrolyse de l'eau acidulée opère la réduction.

On arrête l'opération lorsque tout l'étain est déposé, c'est-à-dire lorsqu'une prise d'essai de l'électrolyte ne donne plus de précipité avec l'ammoniaque.

Le dépôt d'étain ainsi obtenu est terne et s'oxyde vite à l'air, mais on peut éviter cet inconvénient en ajoutant de l'acide formique (50 gr. environ par litre d'électrolyte). Le dépôt d'étain est alors d'un beau brillant peu altérable à l'air et peut être fondu tel quel au creuset.

ATTAQUE PAR LE SULFATE D'AMMONIUM.

Anode : cuivre étamé

Cathode : cuivre pur

Electrolyte: solution de

sulfate d'ammonium : 20 gr.
ammoniaque : 20 gr.
eau distillée: Q.S.P.F. 1000 gr.

Densité de courant : 5 A par dm^2 .

Différence de potentiel: 2 volts.

L'opération est conduite exactement comme dans le cas précédent ; la seule différence est que l'acide sulfurique n'étant pas volatil, le dégagement cathodique d'ammoniaque entraîne beaucoup plus facilement l'acidité du bain, et il faut apporter d'autant plus de soin à maintenir ammoniacal l'électrolyte contenu dans le diaphragme.

ATTAQUE PAR LE FORMIATE d'AMMONIUM.

Anode : cuivre étamé

Cathode : cuivre pur

Electrolyte: solution de

formiate d'ammonium : 20 gr.
ammoniaque : 20 gr.
eau distillée Q.S.P.F. 1000 gr.

Densité de courant : 5 A par dcm^2 .

Différence de potentiel : 2 volts.

Même mode opératoire que précédemment.

On conçoit que tous les sels ammoniacaux doivent permettre ainsi de séparer l'étain du cuivre, mais il est préférable d'éviter le nitrate d'ammonium, qui, en attaquant énergiquement le cuivre rendrait plus laborieuse l'élimination de ce métal.

On s'est demandé d'après ce qui précède, si l'on ne pourrait simplement utiliser l'ammoniaque comme électrolyte, mais il n'en est rien : quelles que soient la concentration de l'ammoniaque, la différence de potentiel et la densité de courant, l'étain rest inattaqué, et le cuivre diffusant au travers de la couche d'étamage se dépose seul à la cathode. On peut expliquer cet état de choses par le fait que le stannate d'ammonium est inconnu.

PRÉCISION DE LA MÉTHODE. - Le dépôt cathodique recueilli par râclage a été attaqué au bain-marie par l'acide nitrique dans une capsule, et évaporé à sec, afin de précipiter l'acide métastannique. Le résidu repris par l'eau nitrique a été filtré, et l'on a dosé, d'une part, le cuivre par la méthode à l'iodure de potassium et à l'hyposulfite. On a calculé le rapport $\frac{\text{Cu} \times 100}{(\text{Sn} + \text{Cu})}$ pour les dépôts électrolytiques obtenus avec le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium et le formiate d'ammonium.

Tableau/

Chlorure d'ammonium	Sn	Cu	Sn + Cu	$\frac{Cu \times 100}{(Sn + Cu)}$
1er essai	2,806	0,107	2,913	3,7
2me essai	2,609	0,103	2,712	3,8
3me essai	2,235	0,080	2,315	3,5
Sulfate d'ammonium				
1er essai	1,916	0,080	1,996	4,01
2me essai	1,824	0,073	1,897	3,9
3me essai	2,225	0,085	2,310	3,7
Formiate d'ammonium				
1er essai	1,643	0,072	1,715	4,2
2me essai	1,841	0,069	1,910	3,9
3me essai	2,049	0,074	2,123	3,5

On voit qu'il est indifférent d'employer le chlorure, le sulfate ou le formiate d'ammonium en ce qui concerne la teneur en cuivre du dépôt. Le pourcentage en cuivre est en moyenne de 3,8%, ce qui est satisfaisant pour la plupart des applications de l'étain, mais encore trop élevé pour l'étamage des boîtes de conserves et des ustensiles de cuisine, pour lesquelles le pourcentage total des métaux étrangers à l'étain ne doit pas dépasser 2% pour satisfaire aux exigences de la loi.

EXPÉRIENCE I-

Anode : cuivre étame

Cathode : cuivre pur

Densité du courant : 0,87 A par cm^2 de cathode.

Différence de potentiel : 50 volts.

Electrolyte : solution saturée d'oxalate d'ammonium (soit 42,2 gr. par litre).

Le cuivre de l'anode est rapidement mis à nu, tandis que la cathode se recouvre d'un dépôt d'étain. Ce dépôt se voile à la

Date		Description		Amount	
1900	Jan 1	Balance		100.00	
1900	Jan 15	Received from A		50.00	
1900	Feb 1	Received from B		25.00	
1900	Mar 1	Received from C		75.00	
1900	Apr 1	Received from D		100.00	
1900	May 1	Received from E		150.00	
1900	Jun 1	Received from F		200.00	
1900	Jul 1	Received from G		250.00	
1900	Aug 1	Received from H		300.00	
1900	Sep 1	Received from I		350.00	
1900	Oct 1	Received from J		400.00	
1900	Nov 1	Received from K		450.00	
1900	Dec 1	Received from L		500.00	
1900	Total			2500.00	

The above is a list of the amounts received from various sources during the year 1900. The total amount received is \$2,500.00. The amounts received from each source are as follows:

- Balance: 100.00
- Received from A: 50.00
- Received from B: 25.00
- Received from C: 75.00
- Received from D: 100.00
- Received from E: 150.00
- Received from F: 200.00
- Received from G: 250.00
- Received from H: 300.00
- Received from I: 350.00
- Received from J: 400.00
- Received from K: 450.00
- Received from L: 500.00

The total amount received is \$2,500.00.

longue d'une couche laiteuse si l'on prolonge l'opération; parfois aussi, le dépôt prend une légère teinte grise : c'est l'indice que l'opération est terminée. On retire alors la cathode et on l'essuie : le voile laiteux, dû à de l'hydroxyde stanneux, ainsi que la couche grisâtre, due à un commencement de dépôt de cuivre est ainsi éliminé. L'étamage apparaît alors parfaitement adhérent, l'épaisseur du dépôt variant de 0,01 à 0,03 mm. Si la cathode a été polie avant l'opération, le dépôt d'étain est d'un beau brillant.

On a tenté, par le même procédé, de transporter la couche d'étamage sur une cathode de fer, mais sans succès ; on peut toutefois augmenter l'épaisseur de l'étamage sur une cathode de fer préalablement étamée au trempé.

EXPÉRIENCE II-

Les étamages sont le plus souvent constitués dans la pratique, non par de l'étain pur, mais par des alliages où le plomb entre dans la proportion de 2 à 30% ; on s'est donc demandé comment se comporterait le plomb au cours de l'électrolyse, et l'on a étudié en premier lieu le phénomène dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais en utilisant comme anode une lame de plomb bien décapée : aucun dépôt cathodique de plomb ne se forme et l'anode se recouvre d'une mince couche d'oxyde puce, souillée par places de carbonate de plomb. (WURTZ a déjà signalé la formation de ces corps par électrolyse des sels de plomb (21)).

EXPÉRIENCE III-

La même expérience répétée avec une anode de cuivre étamée avec l'alliage : Etain 70% - Plomb 30%, conduit à un dépôt catho-

dique d'étain exempt de plomb, comme il était permis de le prévoir d'après l'expérience précédente.

Recherche du cuivre dans la couche d'étamage.

La recherche du cuivre dans la couche d'étamage présente des difficultés : on ne peut songer à attaquer l'étamage par un acide, qui attaquerait en même temps une certaine quantité de cuivre sous-jacent.

On a donc imaginé le procédé suivant, très rapide et très sensible : on applique un morceau de papier filtre imbibé d'ammoniaque sur la couche d'étain en prenant bien soin d'éviter les bulles d'air, afin d'obtenir un contact parfait. On verse alors quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide rubéanique à 5 pour mille. Si l'étamage renferme des quantités notables de cuivre, on obtient aussitôt sur le papier filtre une tache noirâtre, tirant sur le vert par transparence. Dans le cas de traces, on obtient une tache verte plus ou moins foncée.

Cet essai permet en outre d'apprécier la protection de la couche d'étamage contre l'attaque ammoniacale, car la réaction peut aussi s'observer au bout d'un temps plus ou moins long par attaque du cuivre sous-jacent, si la protection est insuffisante.

Si la cathode de cuivre est bien décapée avant l'électrolyse, on obtient facilement par le procédé décrit ci-dessus des couches d'étamage ne renfermant que des traces de cuivre.

C O N C L U S I O N

On a montré dans le présent travail la possibilité d'une récupération de l'étain par électrolyse dans les cuivres étamés seule parmi les méthodes essayées, l'attaque électrolytique par les sels ammoniacaux semble pouvoir se prêter à une réalisation industrielle.

Le transport en une seule opération de la couche d'étamage d'une anode de cuivre étamée sur une cathode de cuivre pur est particulièrement intéressant, en ce sens qu'il permet un dépôt cathodique d'étain pur, même si l'étamage primitif contient des proportions notables de plomb. De plus, l'adhérence, la minceur et l'uniformité du dépôt permettent une protection des pièces mécaniques presque sans modification des cotes d'usinage.

Enfin, du point de vue théorique, les essais de précipitation de l'ion cuivreux en présence d'ion stanneux par l'acétylène nous a conduit à l'étude de réactions entre les ions Sn^{++} et Sn^{++++} d'une part, et la triéthanolamine, les alcalis et l'acide tartrique, d'autre part. L'existence d'un nouveau complexe organo-stannique a pu ainsi être décelée par la méthode polarimétrique.

= = =

BIBLIOGRAPHIE

- 一
 二
 三
 四
 五
 六
 七
 八
 九
 十
 十一
 十二
 十三
 十四
 十五
 十六
 十七
 十八
 十九
 二十
 二十一
 二十二
 二十三
 二十四
 二十五
 二十六
 二十七
 二十八
 二十九
 三十
 三十一
 三十二
 三十三
 三十四
 三十五
 三十六
 三十七
 三十八
 三十九
 四十
 四十一
 四十二
 四十三
 四十四
 四十五
 四十六
 四十七
 四十八
 四十九
 五十
 五十一
 五十二
 五十三
 五十四
 五十五
 五十六
 五十七
 五十八
 五十九
 六十
 六十一
 六十二
 六十三
 六十四
 六十五
 六十六
 六十七
 六十八
 六十九
 七十
 七十一
 七十二
 七十三
 七十四
 七十五
 七十六
 七十七
 七十八
 七十九
 八十
 八十一
 八十二
 八十三
 八十四
 八十五
 八十六
 八十七
 八十八
 八十九
 九十
 九十一
 九十二
 九十三
 九十四
 九十五
 九十六
 九十七
 九十八
 九十九
 一百

一
 二
 三
 四
 五
 六
 七
 八
 九
 十
 十一
 十二
 十三
 十四
 十五
 十六
 十七
 十八
 十九
 二十
 二十一
 二十二
 二十三
 二十四
 二十五
 二十六
 二十七
 二十八
 二十九
 三十
 三十一
 三十二
 三十三
 三十四
 三十五
 三十六
 三十七
 三十八
 三十九
 四十
 四十一
 四十二
 四十三
 四十四
 四十五
 四十六
 四十七
 四十八
 四十九
 五十
 五十一
 五十二
 五十三
 五十四
 五十五
 五十六
 五十七
 五十八
 五十九
 六十
 六十一
 六十二
 六十三
 六十四
 六十五
 六十六
 六十七
 六十八
 六十九
 七十
 七十一
 七十二
 七十三
 七十四
 七十五
 七十六
 七十七
 七十八
 七十九
 八十
 八十一
 八十二
 八十三
 八十四
 八十五
 八十六
 八十七
 八十八
 八十九
 九十
 九十一
 九十二
 九十三
 九十四
 九十五
 九十六
 九十七
 九十八
 九十九
 一百

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA CHROMATOGRAPHIE

Vu et approuvé

Paris le 4 juin 1950

Le doyen de la Faculté des Sciences

A. Châtelet

Vu

et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris

Jean Sarrailh

